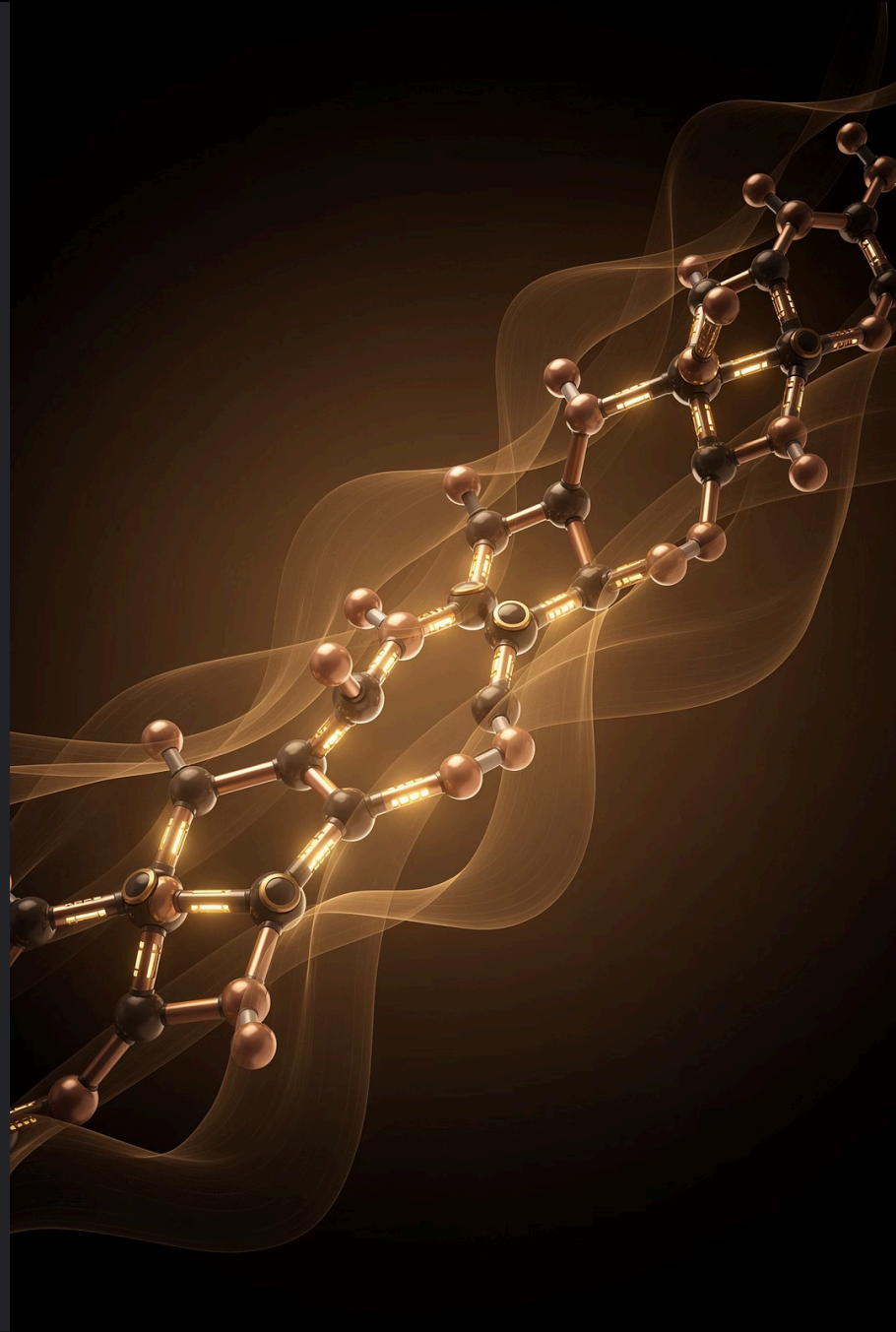
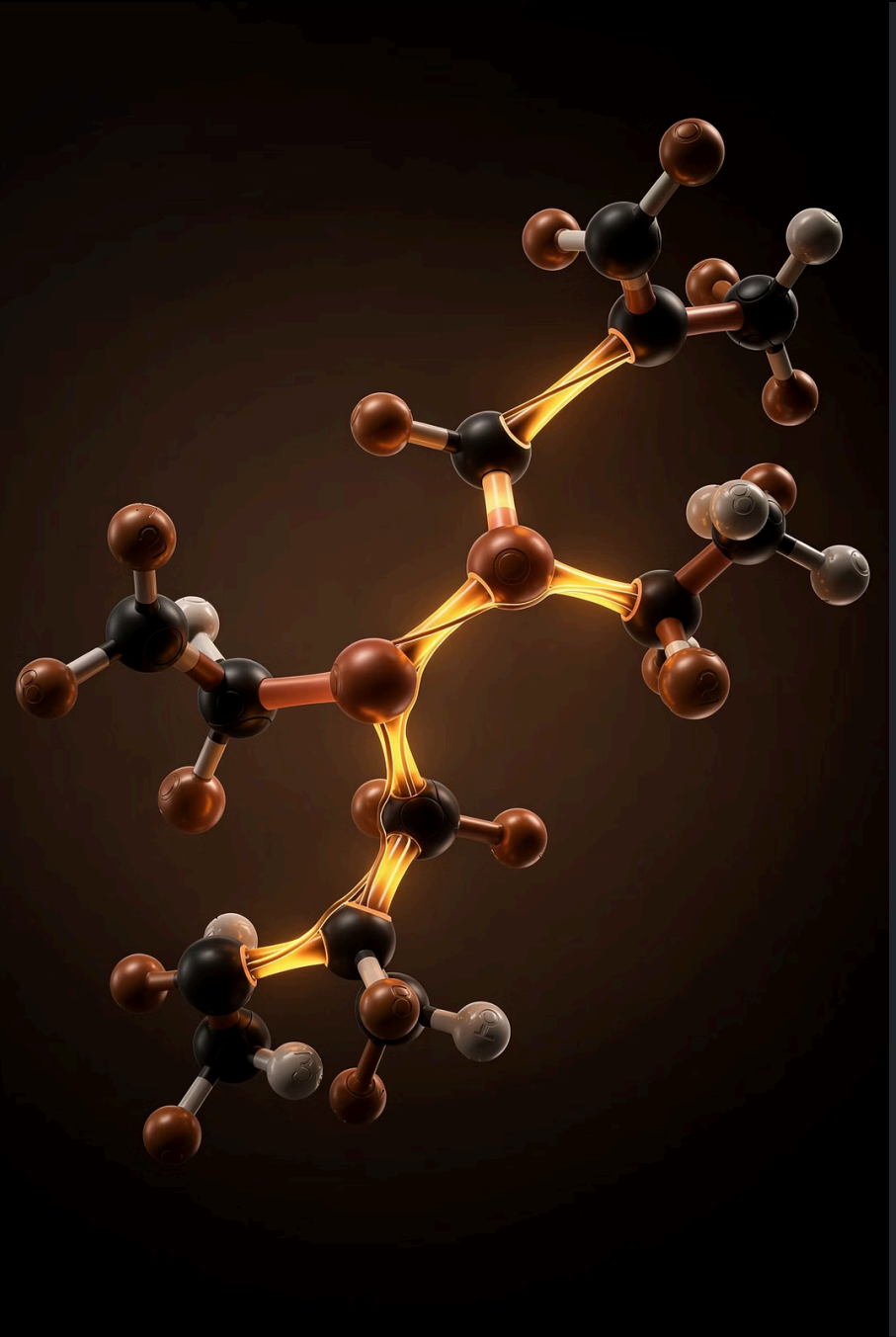
Konjuge Dienlere Elektrofilik Katılma

Ders Sunumu

Teradigma





Konjuge Dien Nedir?

Yapıda tek ve çift bağların ardışık dizilimi: C=C–C=C

Delokalizasyon

π elektronları belirli bir bağda hapsolmaz; molekül boyunca **delokalize** olur

Rezonans Enerjisi

Bu yayılma, moleküle ekstra kararlılık kazandırır: rezonans enerjisi

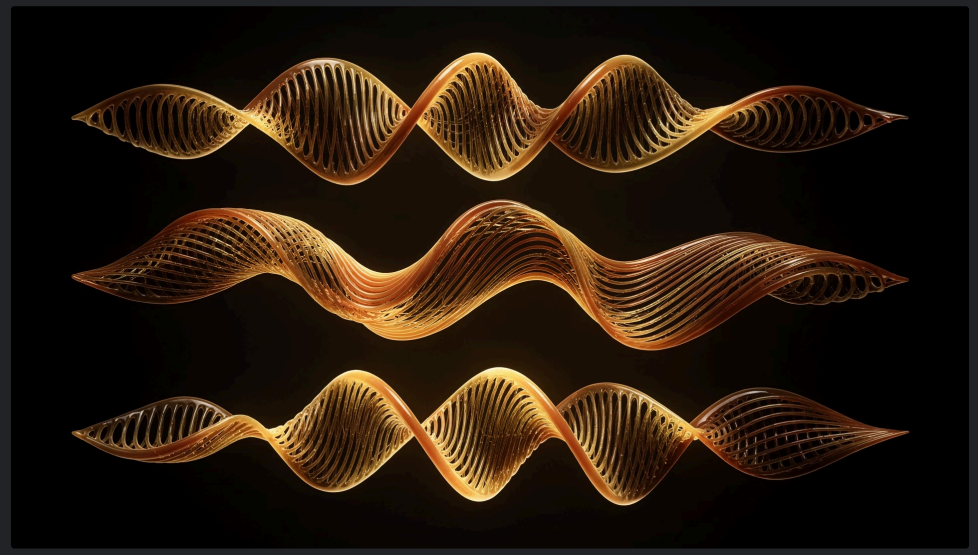
Reaktif Mimari

İzole dienlere kıyasla çok daha esnek ve reaktif bir mimari

Düşün: Karbon ve hidrojen atomları, belirli açılar ve geometriyle bir araya gelince neden farklı bir kararlılık ortaya çıkar?

Moleküler Orbital Teorisi: 1,3-Bütadienin Dört Orbitali

1,3-bütadienin dört p-orbitali matematiksel uyumla birleşerek dört MO oluşturur:



1	**ψ1** Düğüm noktası yok; en düşük enerjili, tam uyumlu bağlayıcı orbital
2	**ψ2 (HOMO)** Bir düğüm; temel halde elektronların bulunduğu en yüksek enerjili dolu orbital — elektrofile sunulan "el"
3	**ψ3 (LUMO)** İki düğüm; elektron içermeyen en düşük enerjili boş orbital
4	**ψ4** Üç düğüm; en yüksek enerjili, en kararsız bölge

HOMO-LUMO Aralığı ve Reaktivite

Enerji Aralığı

HOMO-LUMO enerji aralığı (band gap), molekülün elektrofillerle etkileşim potansiyelini belirler

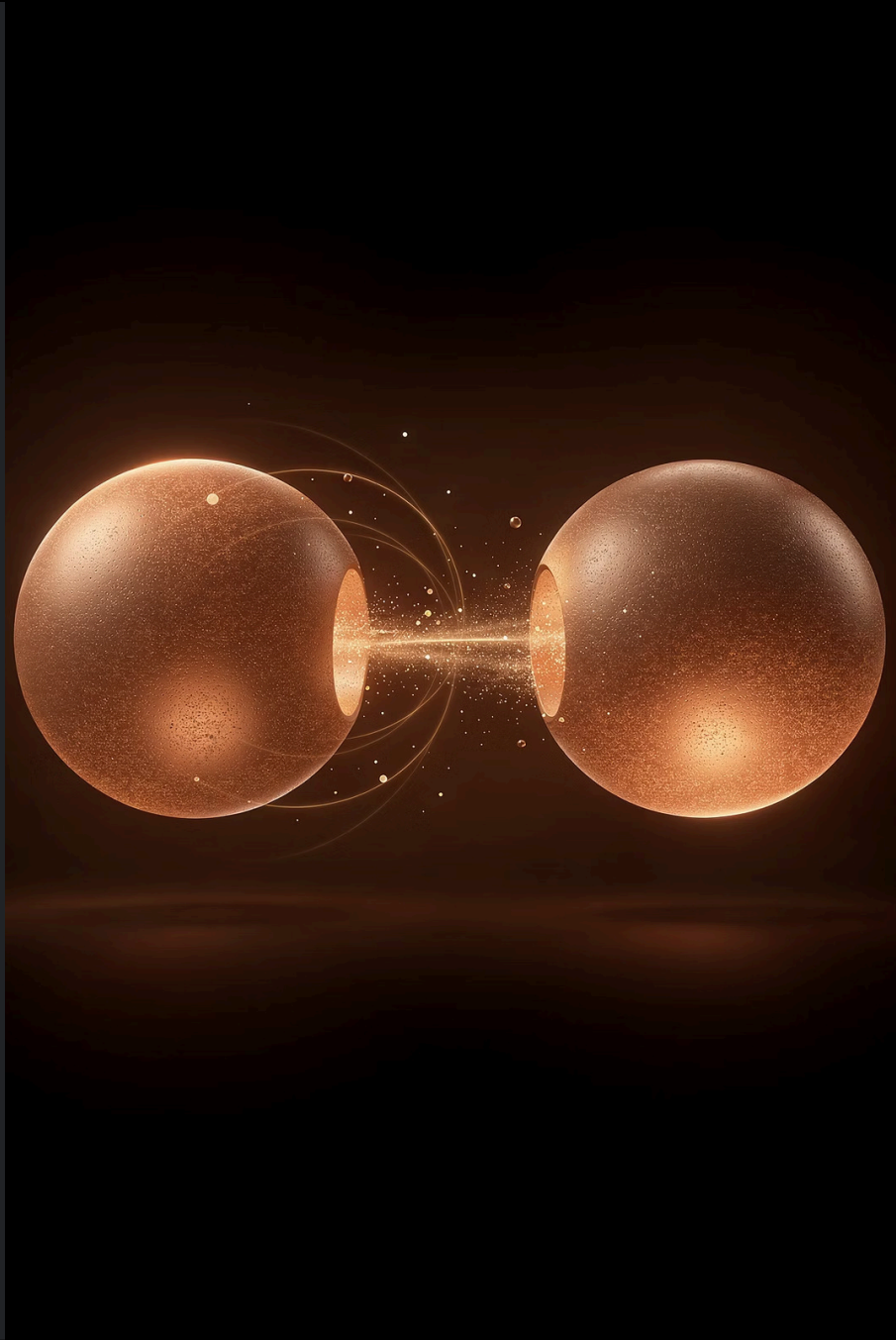
Çift Yönlü Kapasite

1,3-bütadien hem elektron verme hem alma kapasitesine sahiptir

Çok Yönlü Hammadde

Bu çift yönlü kapasite, onu kimyasal dönüşümlerde çok yönlü bir hammadde kılar

> Bu elektronik mimari tesadüfen mi kurulmuştur — yoksa belirli fiziksel ve kimyasal özelliklerin tezahür etmesi için tasarlanmış bir yapı mıdır?



Reaksiyonun İlk Adımı: Protonasyon

HBr'nin 1,3-bütadiene katılmasında ilk perde protonasyondur:

→ Çekim

H+ iyonu, dienin π elektron bulutuna çekilir

→ Yönlenme

Proton terminal karbona (C1) bağlanmak üzere yönlendirilir

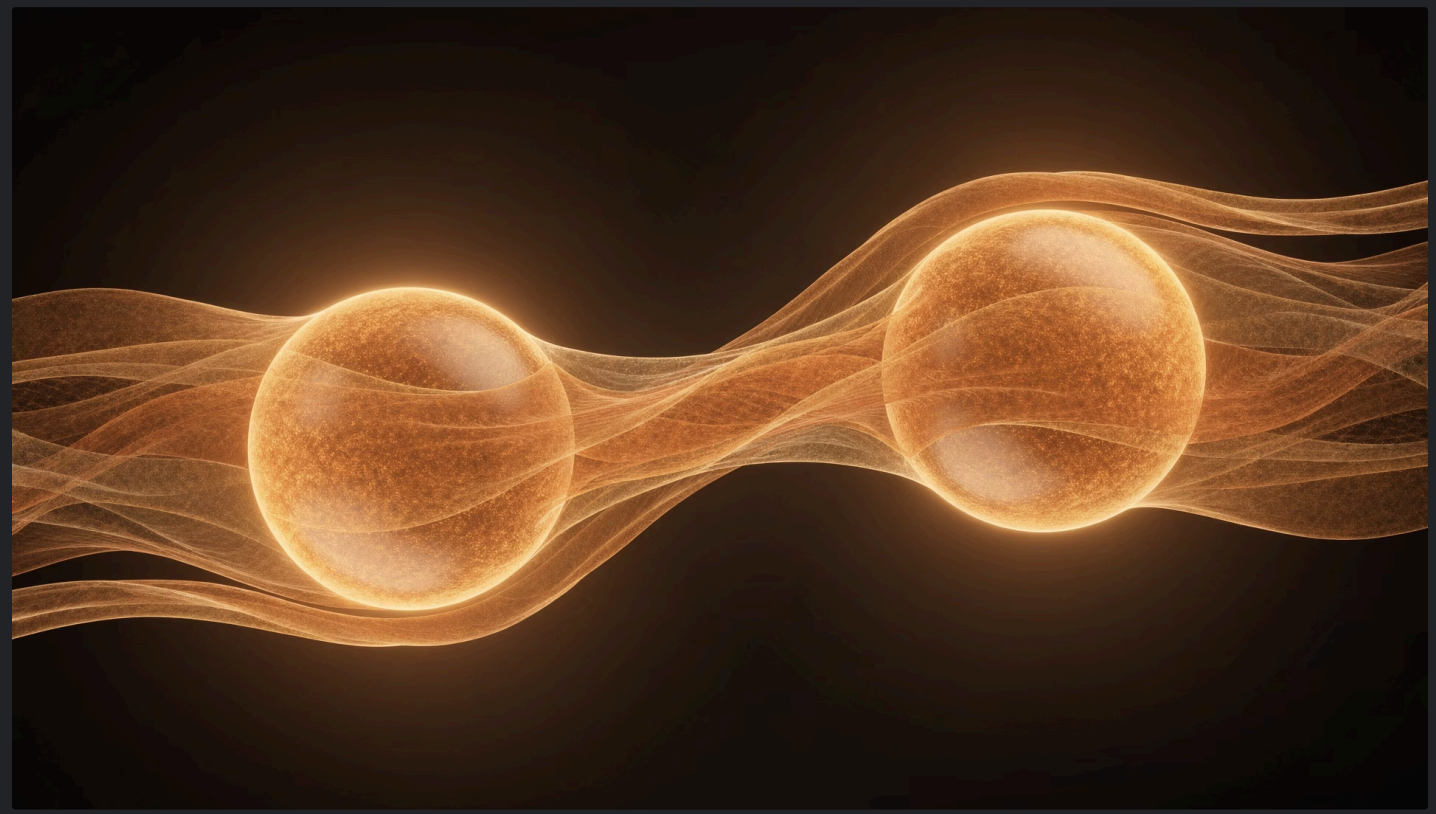
→ Kararsız Alternatif

İçteki bir karbona bağlansaydı, primer ve kararsız bir karbokasyon oluşurdu

ⓘ C1'e bağlanma sonucunda pozitif yük tek bir karbonda hapsolmaz; C2 ve C4 arasında paylaşılır — **allilik karbokasyon** oluşur.

Allilik Karbokasyon: Rezonans ile Stabilizasyon

Oluşan ara ürün, iki rezonans yapısının hibrididir:



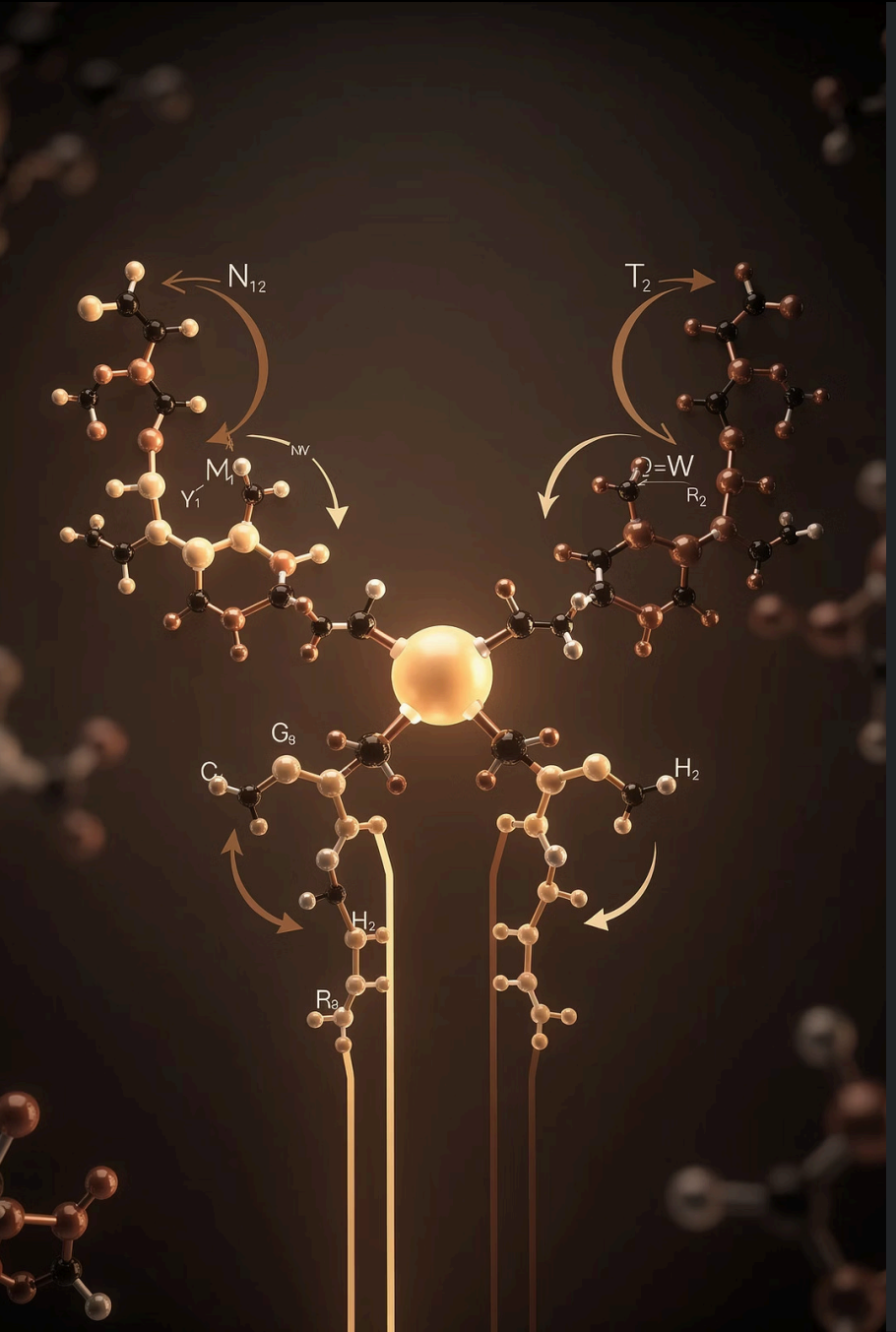
Bu delokalizasyon ara ürünün oluşum aktivasyon enerjisini düşürür — sistem en verimli, en az enerji gerektiren yola kanalize edilmiştir.

Rezonans A

Artı yük **C2 (sekonder karbon)** üzerinde

Rezonans B

Artı yük **C4 (primer karbon)** üzerinde; çift bağ C2–C3 arasına kayar



İkinci Adım: İki Farklı Ürün Kanalı

Br– iyonu, pozitif yük yoğunluğunun bulunduğu iki pozisyondan birine yönlendirilir:

1,2-Katılması

Br– → C2'ye bağlanır; oluşan ürün 3-bromo-1-büten (çift bağ terminalde kalır)

1,4-Katılması

Br– → C4'e bağlanır; oluşan ürün 1-bromo-2-büten (çift bağ merkeze taşınır)

Hangi ürünün oluşacağı atomların "keyfine" değil, ortamın enerjisine — sıcaklığa — bağlıdır.

Sıcaklığın Dramatik Etkisi: Deneysel Veriler

Parametre	1,2-Ürünü (Kinetik)	1,4-Ürünü (Termodinamik)
−80 °C	%80 (ana ürün)	%20
+40 °C	%15	%85 (ana ürün)
Aktivasyon enerjisi	~64,89 kJ/mol	~70,55 kJ/mol
Ürün kararlılığı	Daha az kararlı	Daha kararlı

Kinetik Kontrol: Soğukta Yakınlığın Hakimiyeti

Düşük sıcaklıkta moleküllerin termal enerjisi sınırlıdır; reaksiyon geri dönüşümsüz ilerler.

Fiziksel Yakınlık

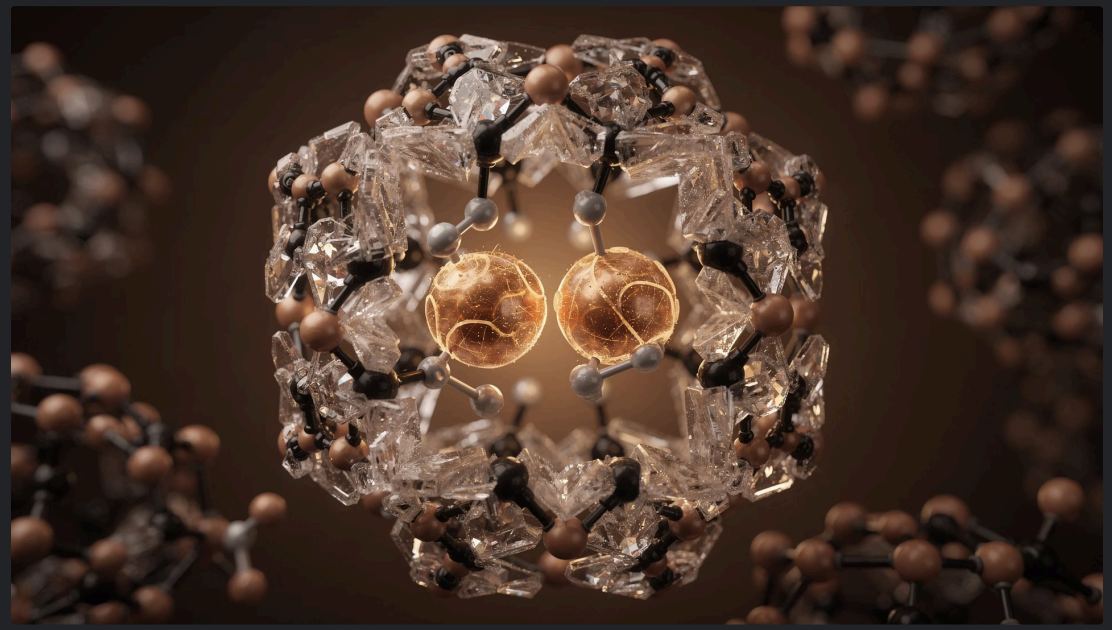
HBr C1–C2 çift bağına katıldığında, Br– iyonu fiziksel olarak C2'ye çok daha yakındır

Çözücü Kafesi

Çözücü kafesinde hapsolmuş iyon çifti, henüz ayrılmadan Br– en yakın pozitif merkeze (C2) bağlanır

Kinetik Tuzak

Düşük sıcaklıkta bu bağı tekrar kıracak enerji yoktur: 1,2-ürünü **kinetik tuzakta** kalır



> Madde burada "en kolayı" ve "en yakını" tercih etmeye zorlanmıştır — suyun yokuş aşağı akması gibi zorunlu bir meylin sonucudur.

Termodinamik Kontrol: Sıcakta Kararlılığın Hakimiyeti

Sıcaklık arttığında reaksiyon **tersinir** hale gelir; belirleyici faktör artık hız değil, kararlılıktır.

Disübstitüye Alken

1,4-ürünü disübstitüye alken; çift bağı molekülün merkezinde ve iki alkil grubuyla çevrili

Hiperkonjugasyon

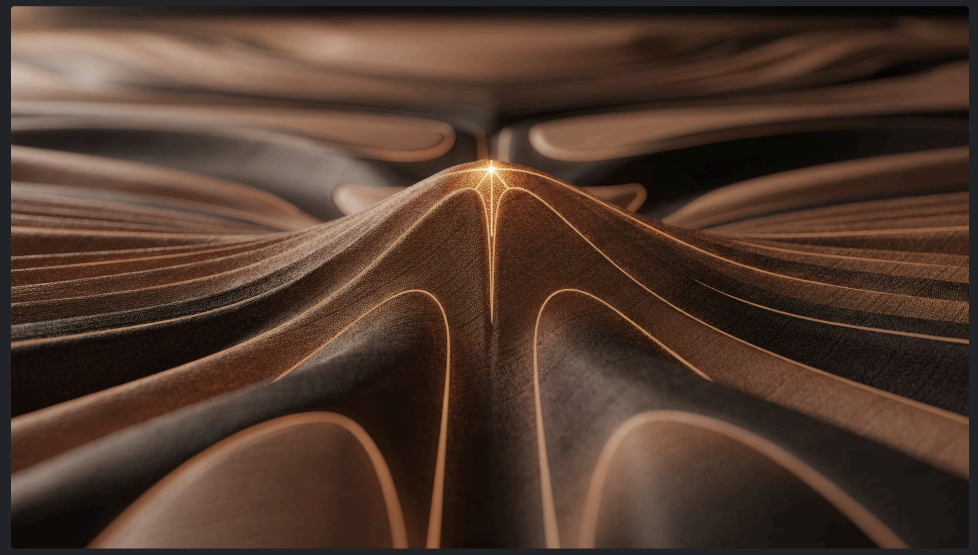
Hiperkonjugasyon sayesinde 1,2-ürününden yaklaşık 3–4 kcal/mol daha kararlı (Zaitsev kuralı)

Derin Enerji Kuyusu

Hızla oluşan 1,2-ürünü zamanla karbokasyona geri döner ve daha derin enerji kuyusu olan 1,4-ürününe dönüşerek orada kalır

Vadi-Sırt İnfleksiyonu: Hesaplamalı Kimyanın Bulguları

Geleneksel model sabit enerji tepeleri ve vadileri öngörür; ancak modern kuantum kimyası daha karmaşık bir tablo ortaya koymuştur.



Valley-Ridge Inflection (VRI)

Potansiyel enerji yüzeyi bir vadiden dinamik olarak kararsız bir sırta dönüşür

Bifurcation

Reaksiyon yolu arada durmaksızın ikiye ayrılır

Titreşim Momentumu

Molekülün yönünü belirleyen yalnızca enerji seviyeleri değil; o andaki titreşim momentumu ve atomların hareket yörüngeleridir

Çözücünün Aktif Rolü

2020 yılında yapılan çalışmalar, çözücü moleküllerinin pasif bir sıvı olmadığını göstermiştir.

1

Sürekli Yeniden Düzenlenme

Çözücü molekülleri reaktif türlerin etrafında sürekli yeniden düzenlenir

2

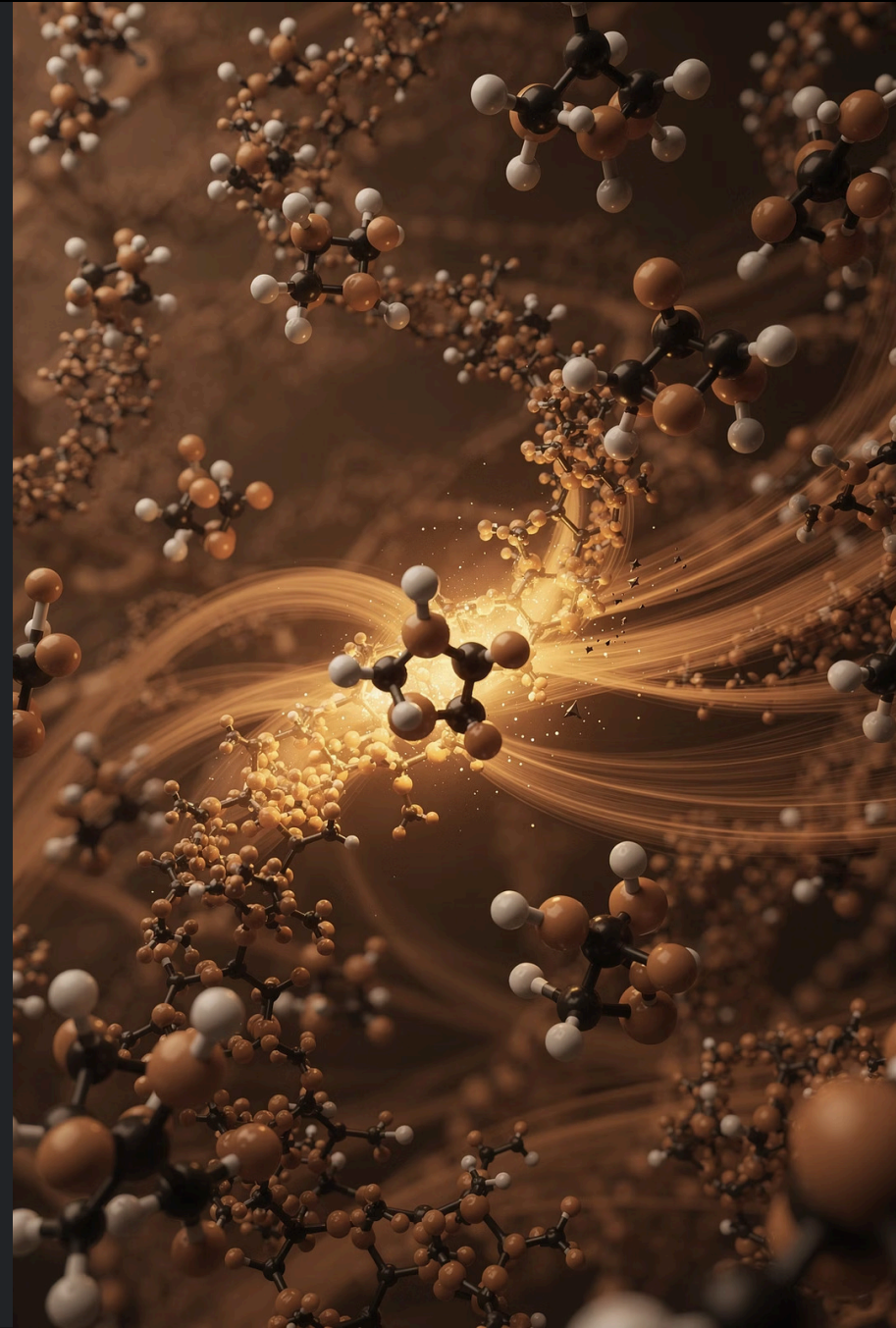
Hız ve Geometri

Bu yeniden düzenlenmenin hızı ve geometrisi, ürünün 1,2 mi yoksa 1,4 mü olacağını etkileyen kritik faktörlerden biridir

3

Aktif Görevli

Çözücü, reaksiyonun gidişatını belirleyen **aktif bir görevli** olarak işlev görür



Katalizörlerle Yönlendirme: Sentetik Kontrol

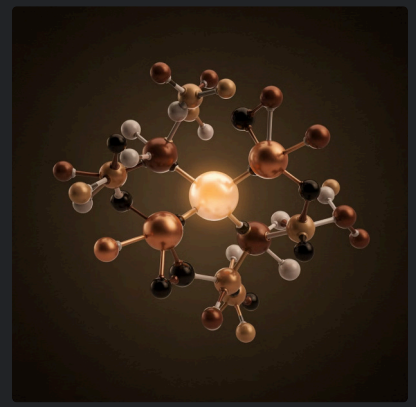
Modern kimya, reaksiyonun doğal akışını katalizörlerle yönlendirmeyi başarmıştır.

Bakır-Hidrür (Cu–H) Türleri

π-alil-bakır ara ürünü oluşturarak ligandın sterik engeline göre nükleofili spesifik karbona yönlendirir

Kiral Ligandlar

Mikroskobik ortamı eldiven gibi sararak ürünün yalnızca belirli bir el-yapısında (enantiomer) oluşmasını sağlar

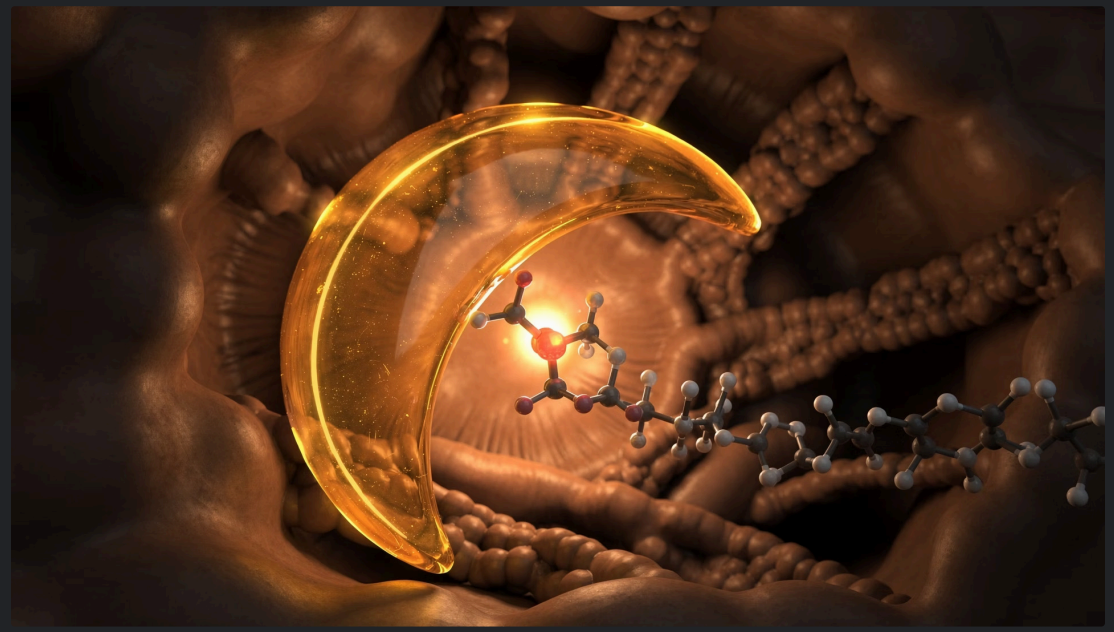


Mangan Katalizörleri

Nadir metallere bağımlılığı azaltan Yeşil Kimya alternatifleri sunar

Terpen Sentazlar: Kararsızlığı Sanata Dönüştürmek

Terpen biyosentezinde Terpen Sentaz enzimleri, DMAPP'den pirofosfatı koparak son derece reaktif bir allilik karbokasyon oluşturur.



Reaktif Karbokasyon

Normal şartlarda bu karbokasyon saniyeler içinde suyla tepkimeye girip işlevsiz bir alkole dönüşmesi gerekir

Tirozin Kalkanı

Enzimin aktif bölgesindeki **Tirozin Kalkanı**, karbokasyonu suyun erişemeyeceği, ancak diğer izopren biriminin doğru açıyla yaklaşabileceği bir pozisyonda korur

Spesifik Ürünler

Sonuç: Rastgele bir alkol yerine spesifik terpen zincirleri veya halkalı yapılar (limonen, pinen) üretilir

Doğal Kauçuk: Hammadde ile Sanat Arasındaki Fark

Hammadde

İzopren (C5H8) — basit, uçucu, renksiz bir sıvı; başıboş bırakıldığında rastgele polimerleşerek işe yaramaz bir kütleye dönüşür

Sanat

Doğal kauçuk — esnek, dayanıklı, su geçirmez, elektrik yalıtkanı, binlerce endüstriyel kullanım alanı olan kompleks bir polimer

Rubber Transferase

Enzim, aynı hammaddeyi kullanarak istisnasız %100 **cis-1,4** düzeninde polimer zinciri inşa eder

Asit Katalizörü

Laboratuvarda asit katalizörüyle elde edilen ise karışık, düzensiz, istenilen özelliklere sahip olmayan bir "zift"tir

Kanun Fail Değildir

Termodinamik yasalar reaksiyonun hangi kurallara göre ilerlediğini formüle eder — ancak bir kanun, kendi başına iş yapamaz.

Trafik Kuralı Benzetmesi

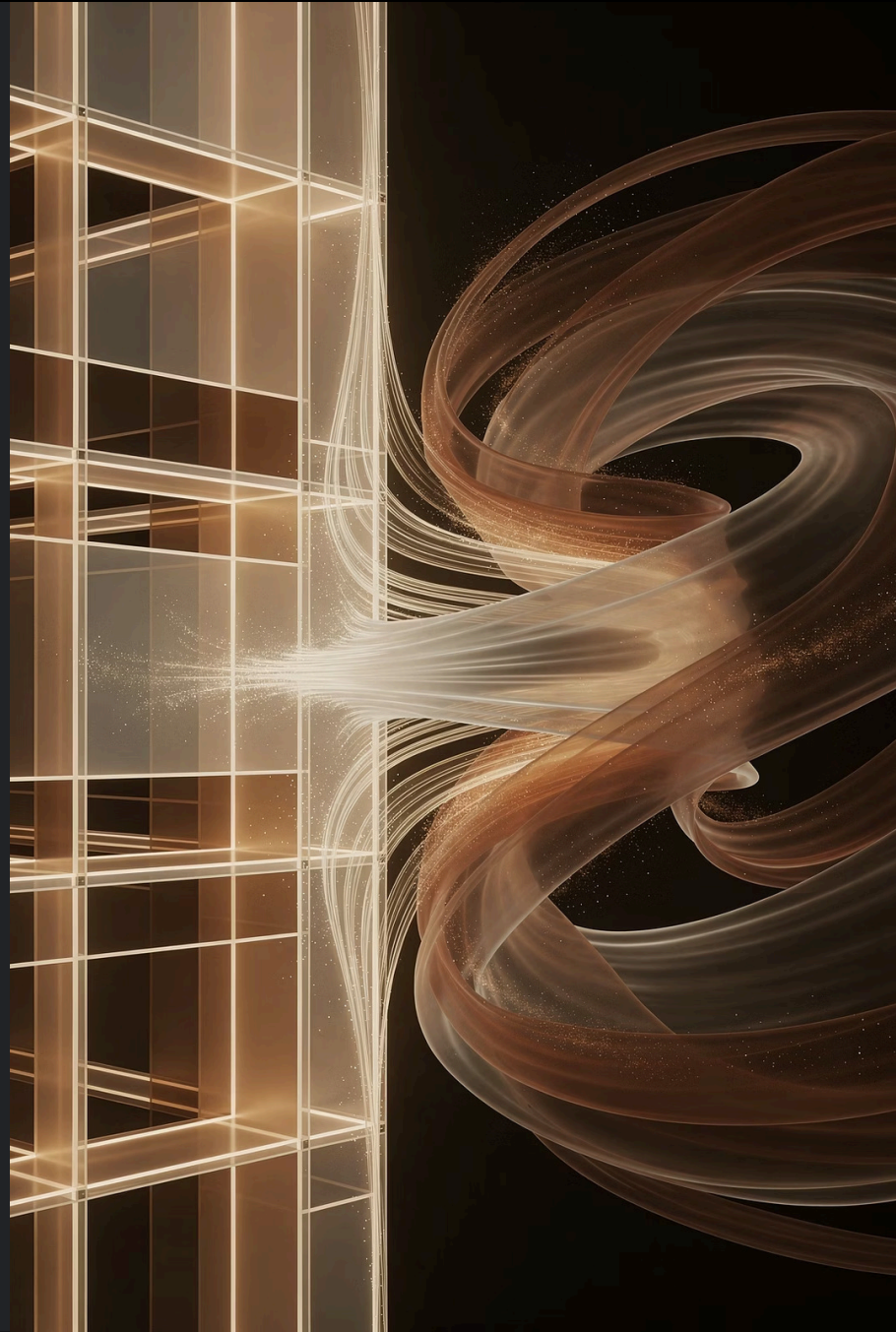
Trafik kuralı arabayı durduran fiziksel güç değildir; o kurala uyan sürücüdür

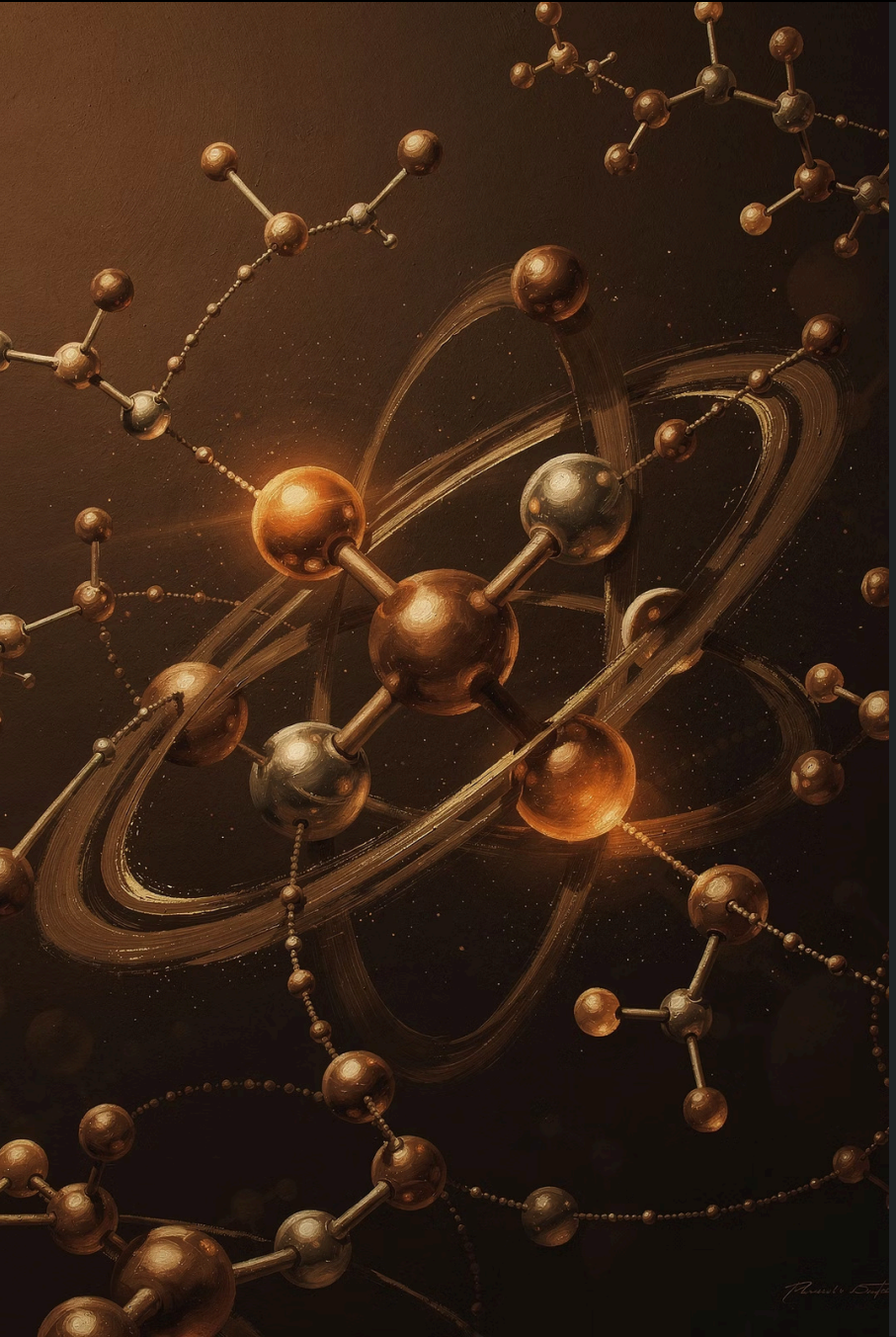
Termodinamik Yasa

Benzer şekilde "Termodinamik Yasa" 1,4-ürününü oluşturmaz; kanun **fiilin düsturudur**, fail değil

Seçici Katalizör

"Seçici katalizör" ifadesi de aynı yanılsamayı barındırır: Katalizör cansız bir yapıdır; yaptığı yalnızca kendisine tasarımla yerleştirilen geometrik ve elektronik özellikler gereği bir reaksiyon yolunu kolaylaştırıp diğerini zorlaştırmaktır





Sentez: Atomların Edilgen İtaati

Konjuge dienlere elektrofilik katılma, maddeye nakşedilmiş hassas bir nizamın penceresinden bakıldığında ne anlama gelir?

Esnek Potansiyel

Sıcaklık, çözücü ve katalizör; ürün dağılımını (1,2 veya 1,4) dramatik biçimde değiştirir — madde esnek bir potansiyele sahiptir, sabit ve donuk değildir

Yönlendirilmiş Buluşmalar

Allilik karbokasyondan terpen sentazlara, doğal kauçuktan kiral senteze kadar her adımda **yönlendirilmiş buluşmalar** kör çarpışmaların önüne geçer

Kalem Uçları

Atomlar birer fail değil; ilim, irade ve kudret sahibi bir Sanatkârın sanatının kalem uçlarıdır